

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-27092

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 275/14		9451-4H		
273/18		9451-4H		
275/18		9451-4H		
// C 0 8 G 18/02	N D L			
18/78	N F K			

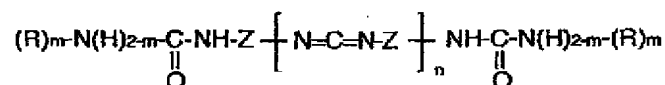
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-186758	(71)出願人	000004374 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(22)出願日	平成6年(1994)7月15日	(72)発明者	今城 靖雄 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72)発明者	高橋 郁夫 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72)発明者	堀江 直史 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(74)代理人	弁理士 小林 雅人 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウレア変性カルボジイミド及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】



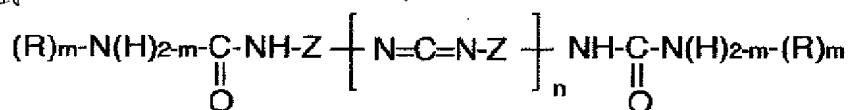
(式中、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₃～C₁₀のシクロアルキル基を、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示

す)により表されることを特徴とするウレア変性カルボジイミド。及びその製造方法。

【効果】これらの化合物は、ポリエステル樹脂を始めとする熱可塑性樹脂との相溶性が良好であり、しかも熱可塑性樹脂の耐熱性、耐加水分解性を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

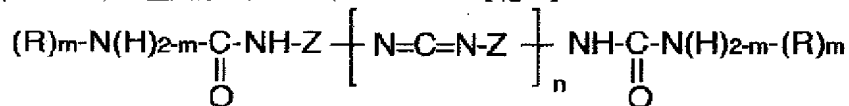


(式中、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₃～C₁₀のシクロアルキル基を、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示す)により表されることを特徴とするウレア変性カルボジイミド。

【請求項2】 Zが、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートからイソシアネートを除いた残基である請求項1に記載のウレア変性カルボジイミド。

【請求項3】 Zが同一或いは異なっている請求項1又は2に記載のウレア変性カルボジイミド。

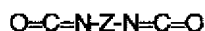
【請求項4】 Rが、n-ブチル基又はシクロヘキシル※20



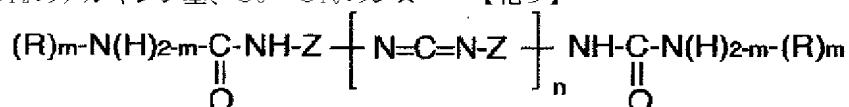
(式中、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₃～C₁₀のシクロアルキル基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示す)により表されることを特徴とするウレア変性カルボジイミドの製造方法。

【請求項7】 一般式

【化4】



(式中、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシ★



(式中、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₃～C₁₀のシクロアルキル基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示す)により表されることを特徴とするウレア変性カルボジイミドの製造方法。

【請求項8】 Zが、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートの一種又は混合物である請求項6又は7に記載のウレア変性カルボジイミドの製造方法。

【請求項9】 一級有機脂肪族アミンが、ブチルアミン又はシクロヘキシルアミンの一種又はこれらの混合物である請求項6又は7に記載のウレア変性カルボジイミドの製造方法。

【請求項10】 二級有機脂肪族アミンが、ジブチルアミン又はジシクロヘキシルアミンの一種又はこれらの混合物である請求項6又は7に記載のウレア変性カルボジイミドの製造方法。

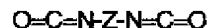
*【化1】

※基である請求項1に記載のウレア変性カルボジイミド。

【請求項5】 Rが同一或いは異なっている請求項1又は4に記載のウレア変性カルボジイミド。

【請求項6】 一般式

【化2】



(式中、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を表す)で表される有機脂肪族ジイソシアネートと一級或は二級有機脂肪族アミンとを反応させて該有機脂肪族ジイソシアネートにウレア結合を導入した後、カルボジイミド化触媒の存在下にカルボジイミド化することを特徴とする、一般式

【化3】

★クロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を表す)で表される有機脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下に、少なくともその一部をカルボジイミド化した後、一級或は二級有機脂肪族アミンを反応させて該カルボジイミドにウレア結合を導入することを特徴とする、一般式

【化5】

☆イミドの製造方法。

【請求項11】 カルボジイミド化触媒が、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドである請求項6又は7に記載のウレア変性カルボジイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ウレア変性カルボジイミド及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、カルボジイミド主鎖中にウレア結合を導入することにより、熱可塑性樹脂との相溶性を良好とし、しかも熱可塑性樹脂の耐熱性及び耐加水分解性を向上させることのできるウレア変性カルボジイミド及びその製造方法に関するものである。

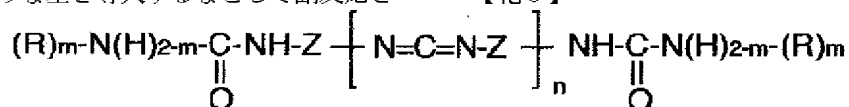
【0002】

【従来の技術】ポリカルボジイミドは、高い耐熱性及び

活性水素基との反応性を有することで知られており、例えば粉末状のものがポリエステル樹脂の耐熱性或は耐加水分解性向上剤として使われていて、その一例を挙げるならば、特公昭38-15220号公報には、芳香族ポリカルボジイミド化合物をポリエステル中に添加して耐加水分解性を向上させる方法が、又、特開昭46-5389号公報には、芳香族ビスカルボジイミド化合物をポリエステル中に添加して耐加水分解性を向上させる方法が開示されている。

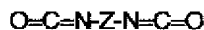
【0003】上記ポリエステル樹脂の耐加水分解性の向上方法とは、具体的にはポリカルボジイミドのカルボジイミド基と活性水素化合物の活性水素との反応を利用したものであり、例えば、その自己触媒作用により加水分解を受けてしまうと考えられているポリエステルポリマーの末端カルボキシル基をカルボジイミド化合物により封鎖しようとする方法である。

【0004】しかしながら、芳香族ポリカルボジイミドは、その反応性が高いために、工業用ポリエチレンテレフタレートのような高重合度且つ高融点のポリエステル樹脂へ添加した場合、カルボジイミド基の二量化等の副反応を生じてしまい、特にゲル化に伴う諸物性の低下が起こるばかりか、末端カルボキシル基を十分に封鎖できず、耐加水分解性向上効果も非常に小さいので、例えば前記特公昭38-15220号公報に開示されているように、カルボジイミド基の二量化を防ぐことを目的として立体障害になるような基を導入するなどして副反応を*



(式中、RはC₁～C₁₂のアルキル基又はC₃～C₁₀のシクロアルキル基を、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を、nは1乃至50の整数を、mは1又は2の整数をそれぞれ示す)により表されることを特徴とするものであり、又、上記目的を達成するため本発明が採用したウレア変性カルボジイミドの製造方法の構成は、一般式

【化7】



(式中、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆のアルキレン基を表す)で表される有機脂肪族ジイソシアネートと一級或は二級有機脂肪族アミンとを反応させて該有機脂肪族ジイソシアネートにウレア結合を導入した後、カルボジイミド化触媒の存在下にカルボジイミド化することを特徴とするか、或は、前記有機脂肪族ジイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下に、少なくともその一部をカルボジイミド化した後、一級或は二級*

*抑えるようにしなければならない。

【0005】又、このような芳香族ポリカルボジイミドは、高温での添加の際に、対応するイソシアネートや芳香族アミンが揮発し、作業員や環境に悪影響を与えるという問題点も有している。

【0006】

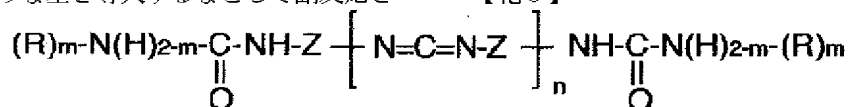
【発明が解決しようとする問題点】上記のような芳香族ポリカルボジイミドの種々の欠点は、脂肪族ポリカルボジイミドを用いれば改善されるように考えられるが、脂肪族ポリカルボジイミドは芳香族ポリカルボジイミドに比べ反応性が低いなどの理由により、必ずしも十分な添加効果が得られるというわけではなく、又、脂肪族ポリカルボジイミドは一般的にポリエステル等の樹脂に対する相溶性が悪く、添加効果が十分発揮できないという別個の問題点を有している。

【0007】本発明は、上記従来技術の難点を解消し、ポリエステル樹脂を始めとする熱可塑性樹脂との相溶性が良好であり、しかも熱可塑性樹脂の耐熱性、耐加水分解性を向上させることのできるウレア変性カルボジイミド及びその製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【問題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明が採用したウレア変性カルボジイミドの構成は、一般式

【化6】



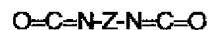
30※級アミンを反応させて該カルボジイミドにウレア結合を導入することを特徴とするものである。

【0009】即ち、本発明の発明者らは、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂もしくはこれらの共重合体などの熱可塑性樹脂に含まれるエステル結合、アミド結合、ウレタン結合、アミノ基、水酸基などの結合及び官能基が、極性或は水素結合能を有することに着目し、鋭意検討した結果、カルボジイミドの主鎖中に水素結合能を有するウレア結合を導入することにより、上記熱可塑性樹脂との相溶性が向上することを見いだし、本発明を完成させたものである。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明のウレア変性カルボジイミドは、前記一般式に明らかなように、カルボジイミド鎖の末端にウレア結合を導入して得られるものであり、カルボジイミド鎖を構成する原料モノマーとしては、式

【化8】



(式中、ZはC₁～C₁₂のアルキレン基、C₃～C₁₀のシクロアルキレン基、環状又は非環状構造を有するC₄～C₁₆のアルキレン基或いは芳香族の結合したC₈～C₁₆

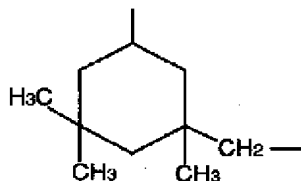
のアルキレン基を表す)で表される有機ジイソシアネート、特に有機脂肪族ジイソシアネートを挙げるができるので、従って、カルボジイミドの主鎖中のZは、この有機脂肪族ジイソシアネートにおけるイソシアネート基を除いた残基を表すものである。尚、この有機脂肪族ジイソシアネートは、脂肪族炭化水素にイソシアネート基が直接に結合したものであり、芳香族環にイソシアネート基が直接に結合していなければ、構造中に芳香族環を有していてもよい。

【0012】本発明において、上記有機脂肪族ジイソシアネートとしては、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどを例示することができるが、それらのなかでもイソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートが好適である。

【0013】尚、本発明のウレア変性カルボジイミドにおけるZは、同一であっても、又、異なってもよい。

【0014】例えば有機脂肪族ジイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを使用した場合、本発明ウレア変性カルボジイミドにおけるZは、

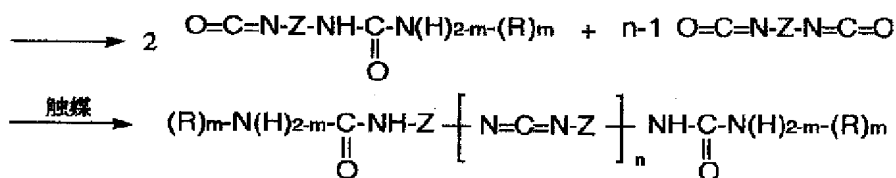
【化9】



となる。

【0015】又、本発明のウレア変性カルボジイミドにおけるRは、その製造の際に使用される一級或は二級アミンに由来するもので、炭素数1乃至12(C₁~C₁₂)のアルキル基又は(C₃~C₁₀)のシクロアルキル基を示しており、使用される一級或は二級アミンを具

体的に挙げれば、2-エチルヘキシルアミン、2-エチ*



【0022】又、本発明のウレア変性カルボジイミド

は、以下の反応式に示すように、有機脂肪族ジイソシア

*ルヘキシルオキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、n-ブチルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの有機脂肪族アミンを例示することができる。これらの中でも工業的に入手の容易なn-ブチルアミン、n-ジブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンが好適である。

【0016】特段の説明は要しないであろうが、例えば一級或は二級アミンとしてn-ブチルアミン又はn-ジブチルアミンを使用した場合、本発明ウレア変性カルボジイミドにおけるRはn-ブチル基となる。

【0017】尚、本発明のウレア変性カルボジイミドにおけるRは、同一であっても、又、異なってもよい。

【0018】又、末端アミノ基部分におけるmは、1又は2の整数を示しており、本発明のウレア変性カルボジイミドは、mが1の場合は一級アミンによりウレア結合が導入され、mが2の場合は二級アミンによりウレア結合が導入された構造を有することとなる。

【0019】更に、カルボジイミド鎖におけるnは、本発明のウレア変性カルボジイミドにおけるカルボジイミド鎖の重合度を示しており、具体的には1乃至50の整数である。尚、本発明のウレア変性カルボジイミドにおいては、nがあまりに大きくなると、反応時における粘度が増大し、実用性を失う可能性がある。

【0020】上記のような基本的構造を有する本発明のウレア変性カルボジイミドの製造方法を以下に詳細に説明する。

【0021】即ち、上記のような特徴を有する本発明のウレア変性カルボジイミドは、以下の反応式に示すように、前記有機脂肪族ジイソシアネートと一級或は二級アミンとを反応させて該有機脂肪族ジイソシアネートにウレア結合を導入した後、カルボジイミド化触媒の存在下にカルボジイミド化することにより製造することができるのである。

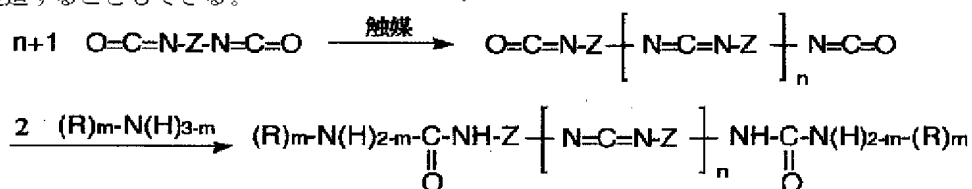
【化10】

*ネートをカルボジイミド化触媒の存在下に、少なくとも

その一部をカルボジイミド化した後、一級或は二級アミ

ンを反応させて該カルボジイミドにウレア結合を導入することにより製造することもできる。

*【化11】



【0023】而して、本発明の製造方法における原料モノマーである有機脂肪族ジイソシアネートや一級或は二級アミンはすでに説明したとおりであるが、有機脂肪族ジイソシアネートと一級或は二級有機脂肪族アミンとの量比としては、1:1乃至51:2という範囲を例示することができ、この場合のカルボジイミド基数の範囲は1乃至50となる。

【0024】上記有機脂肪族ジイソシアネート或はウレア結合を導入した有機脂肪族ジイソシアネートのカルボジイミド化は、基本的には従来のポリカルボジイミドの製造方法（米国特許第2,941,956号明細書や特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem., 28, 2069~2075 (1963)、Chemical Review 1981, vol. 81, No. 4, 619~621参照）によることができる。

【0025】上記有機脂肪族ジイソシアネート或はウレア結合を導入した有機脂肪族ジイソシアネートのカルボジイミド化反応は、カルボジイミド化触媒の存在下に行進するが、この触媒としては、例えば、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド或はこれらの3-ホスホレン異性体等のホスホレンオキシドを使用することができ、反応性の面からは3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドが好適である。

【0026】又、上記カルボジイミド化反応における反応温度としては、約80℃乃至180℃の範囲内とすることが好ましく、反応温度がこの範囲を下回ると反応時間が極めて長くなり、反応温度が上記範囲を上回ると副反応が起こって良質のウレア変性カルボジイミドは得られなくなり、いずれの場合も好ましくない。

【0027】尚、反応を速やかに完結させるため、上記カルボジイミド化反応は窒素等の不活性ガスの気流下で行うものとする。

【0028】又、上記有機脂肪族ジイソシアネートと一級或は二級有機脂肪族アミンとの付加反応は、加熱のみで容易に進行する。反応温度としては、約30℃乃至約140℃の範囲内とすることができ、好ましくは約50℃乃至約120℃である。反応温度がこの範囲を下回ると反応時間が極めて長くなり、反応温度が上記範囲を上回ると副反応がおこって良質のウレア変性ポリカルボジイミド※50

※イミドは得られなくなり、いずれの場合も好ましくない。

【0029】上記製造方法で得られたウレア変性カルボジイミドは、種々の形態で使用する事ができるが、熱可塑性樹脂などへ添加するには、あらかじめ粉砕機により粉砕してから使用することが好ましい。

【0030】熱可塑性樹脂への添加方法は従来公知の方法が採用できるが、熔融した熱可塑性樹脂中に粉砕した上記ウレア変性カルボジイミドを所望の割合で混合する方法が最も好ましく、又、熱可塑性樹脂のチップと粉砕した上記ウレア変性カルボジイミドを所望の割合で慣用の混合機械を用いて混合し、次いで熔融混合する方法も好ましく採用できる。

【0031】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0032】（ウレア変性ポリカルボジイミド樹脂の製造）

（実施例1）イソホロンジイソシアネート2442gにn-ブチルアミン146gを滴下しながら50℃で1時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）24.4gを加え180℃で70時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=10）を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にローグラニュレーターで粉砕された。

【0033】（実施例2）イソホロンジイソシアネート2442gにジ-n-ブチルアミン258gを滴下しながら50℃で1時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）24.4gを加え180℃で72時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=10）を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にローグラニュレーターで粉砕された。

【0034】（実施例3）イソホロンジイソシアネート2442gにジシクロヘキシルアミン362gを滴下しながら50℃で1時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）24.4gを加え180℃で68時間反応させ、黄色透明なウレ

ア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=10)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0035】(実施例4) イソホロンジイソシアネート1110gにジ-n-ブチルアミン645gを滴下しながら50℃で1時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)11.1gを加え180℃で36時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=1)を得た。得られたウレア変性ポリカルボジイミド樹脂は、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0036】(実施例5) イソホロンジイソシアネート880gにジ-n-ブチルアミン258gを滴下しながら50℃で1時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)8.9gを加え180℃で54時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=3)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0037】(実施例6) イソホロンジイソシアネート2331gにジ-n-ブチルアミン129gを滴下しながら50℃で1時間反応させクレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)2.3gを加え180℃で96時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=20)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0038】(実施例7) 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2882gにn-ブチルアミン146gを滴下しながら50℃で2時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)28.8gを加え180℃で93時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=10)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0039】(実施例8) 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2882gにジ-n-ブチルアミン258gを滴下しながら50℃で2時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)28.8gを加え180℃で96時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=10)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0040】(実施例9) 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2882gにジシクロヘキシルアミン362gを滴下しながら50℃で1.5時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)28.8gを加え180℃で90時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=10)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0041】(実施例10) 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート1310gにジ-n-ブチルアミン645gを滴下しながら50℃で2時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)13.1gを加え180℃で48時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=1)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0042】(実施例11) 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート1048gにジ-n-ブチルアミン258gを滴下しながら50℃で2時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)10.5gを加え180℃で62時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=3)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0043】(実施例12) 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2331gにジ-n-ブチルアミン129gを滴下しながら50℃で2時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)27.5gを加え180℃で120時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=20)を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニュレーターで粉砕された。

【0044】(実施例13) m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート2684gにジ-n-ブチルアミン258gを滴下しながら50℃で4時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)26.8gを加え180℃で120時間反応させ、褐色透明なウレア変性カルボジイミド(カルボジイミド基数=10)を得た。

【0045】(実施例14) m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート1220gにジ-n-ブチルアミン

10

20

30

40

50

11

645 gを滴下しながら50℃で4時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）12.2 gを加え180℃で72時間反応させ、褐色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=1）を得た。

【0046】（実施例15）m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート976 gにジ-n-ブチルアミン258 gを滴下しながら50℃で4時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）9.8 gを加え180℃で96時間反応させ、褐色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=3）を得た。

【0047】（実施例16）m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート2562 gにジ-n-ブチルアミン129 gを滴下しながら50℃で4時間反応させウレア結合を導入した。次いで、これにカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）25.6 gを加え180℃で144時間反応させ、褐色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=20）を得た。

【0048】（実施例17）イソホロンジイソシアネート2442 gとカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）24.4 gを180℃で16時間反応させ、NCO基含量=4.20%のカルボジイミドを得た。次いで、これを80℃まで冷却し、ジ-n-ブチルアミン258 gを滴下しながら1時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=10）を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニューレーターで粉砕された。

【0049】（実施例18）4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2882 gとカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）28.8 gを180℃で24時間反応させ、NCO基含量=3.44%のカルボジイミドを得

12

た。次いで、これを80℃まで冷却し、ジ-n-ブチルアミン258 gを滴下しながら2時間反応させ、黄色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=10）を得た。得られたウレア変性カルボジイミドは、冷却後にロールグラニューレーターで粉砕された。

【0050】（実施例19）m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート2684 gとカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）26.8 gを180℃で32時間反応させ、NCO基含量=3.74%のカルボジイミドを得た。次いで、これを80℃まで冷却し、ジ-n-ブチルアミン258 gを滴下しながら2時間反応させ、褐色透明なウレア変性カルボジイミド（カルボジイミド基数=10）を得た。

【0051】（熱可塑性樹脂に対するウレア変性カルボジイミドの添加効果）

（参考例1）ポリエチレンテレフタレート（鐘紡（株）製EFG-7）に実施例1乃至19で得られたウレア変性カルボジイミドを、2軸押出機により270℃で熔融混合して、それぞれ1%添加したコンパウンドを作成した。更にそれを射出成形によりASTM1号ダンベル（厚さ3mm）に成形した。次いで、成形した試験片を120℃で2時間結晶化させた後、所定時間（0、10、30及び60日）、120℃で乾熱処理を行い、引張強度及び伸び率を測定した。尚、ウレア変性カルボジイミドを添加しない試験片も同様に作製した。

【0052】（比較参考例1）カルボジイミドとして1,3,5-トリイソプロピルベンゼンポリカルボジイミド（分子量=約2000）を用意し、参考例1と同様に試験片を作成した。

【0053】（比較参考例2）カルボジイミドとしてイソホロンポリカルボジイミド（分子量=約2000）を用意し、参考例1と同様に試験片を作成した。

【0054】以上の実施例1乃至19（参考例1）及び比較参考例1、2についての試験結果を表1に示す。

【表1】

		張引強度 (kg/cm ²)				伸び率 (%)			
		0日	10日	30日	60日	0日	10日	30日	60日
実施例	1	623	664	663	681	4.2	4.5	4.5	4.6
実施例	2	622	665	660	685	4.3	4.5	4.6	4.5
実施例	3	621	666	662	665	4.3	4.6	4.5	4.8
実施例	4	619	658	655	659	4.1	4.3	4.3	4.2
実施例	5	620	659	660	658	4.2	4.5	4.6	4.3
実施例	6	625	655	660	658	4.3	4.6	4.8	4.9
実施例	7	621	666	658	685	4.3	4.4	4.8	4.9
実施例	8	620	668	659	691	4.4	4.6	5.0	5.0
実施例	9	622	665	660	680	4.3	4.5	4.9	4.8
実施例	10	618	660	661	658	4.1	4.6	4.4	4.3
実施例	11	620	660	658	662	4.3	4.5	4.8	4.8
実施例	12	625	665	661	685	4.4	4.5	4.9	5.0
実施例	13	621	659	658	655	4.2	4.5	4.5	4.2
実施例	14	620	658	655	648	4.2	4.4	4.2	4.1
実施例	15	620	659	656	649	4.3	4.5	4.2	4.2
実施例	16	621	660	659	658	4.3	4.6	4.3	4.2
実施例	17	622	665	661	683	4.3	4.4	4.5	4.4
実施例	18	623	663	661	685	4.4	4.5	4.9	5.0
実施例	19	620	657	655	653	4.2	4.5	4.3	4.2
比較例	1	610	625	605	590	4.1	4.3	3.9	3.2
比較例	2	620	653	634	627	4.2	4.4	4.1	3.8
無添加		630	665	618	523	4.2	4.6	3.4	2.6

【0055】(参考例2) 参考例1及び比較参考例1、*び率を測定した。結果を表2に示す。
 2で作成した試験片を、所定時間(0、14、21及び【表2】
 28日)、150℃で乾熱処理を行い、引張強度及び伸*

		張引強度 (kg/cm ²)				伸び率 (%)			
		0日	14日	21日	28日	0日	14日	21日	28日
実施例	1	623	668	662	680	4.2	4.5	4.5	4.4
実施例	2	622	668	660	683	4.3	4.6	4.4	4.3
実施例	3	621	669	661	675	4.3	4.6	4.6	4.4
実施例	4	619	651	653	650	4.1	4.2	4.1	3.9
実施例	5	620	660	662	657	4.2	4.3	4.2	4.0
実施例	6	625	659	663	665	4.3	4.4	4.4	4.1
実施例	7	621	987	679	693	4.3	4.8	4.8	4.7
実施例	8	620	695	676	698	4.4	5.2	4.9	4.6
実施例	9	622	667	672	691	4.3	4.9	4.8	4.5
実施例	10	618	661	661	648	4.1	4.3	4.4	4.3
実施例	11	620	665	664	668	4.3	5.0	4.6	4.2
実施例	12	625	664	669	681	4.4	5.4	4.9	4.7
実施例	13	621	651	641	640	4.2	4.5	4.0	3.7
実施例	14	620	652	642	648	4.2	4.3	4.1	3.6
実施例	15	620	651	639	631	4.3	4.4	4.2	3.9
実施例	16	621	649	651	658	4.3	4.6	4.2	4.0
実施例	17	622	658	665	688	4.3	4.7	4.6	4.4
実施例	18	623	667	670	686	4.4	5.3	4.9	4.9
実施例	19	620	655	644	641	4.2	4.3	4.0	3.8
比較例	1	610	598	552	514	4.1	3.7	3.0	2.5
比較例	2	620	641	509	592	4.2	4.3	3.9	3.3
無添加		630	381	282	254	4.2	1.6	1.3	1.3

【0056】(参考例3) 参考例1及び比較参考例1、※50※2で作成した試験片を、所定時間(0、10、30及び

60日)、80℃、90%RHで湿熱処理を行い、引張 *【表3】
強度及び伸び率を測定した。結果を表3に示す。 *

		張引強度 (kg / cm ²)				伸び率 (%)			
		0日	10日	30日	60日	0日	10日	30日	60日
実施例	1	623	640	640	646	4.2	4.0	4.1	3.7
実施例	2	622	642	638	649	4.3	4.1	4.1	3.8
実施例	3	621	641	639	648	4.3	4.2	4.0	3.8
実施例	4	619	635	631	633	4.1	4.0	3.6	3.7
実施例	5	620	640	639	635	4.2	4.1	4.0	3.9
実施例	6	625	647	640	646	4.3	4.2	4.2	4.1
実施例	7	621	649	635	649	4.3	4.1	4.2	4.3
実施例	8	620	648	632	650	4.4	4.2	4.1	4.4
実施例	9	622	650	640	651	4.3	4.3	4.2	4.3
実施例	10	618	645	631	639	4.1	4.3	4.0	4.1
実施例	11	620	646	633	642	4.3	4.0	4.1	4.2
実施例	12	625	650	645	651	4.4	4.4	4.2	4.5
実施例	13	621	642	630	630	4.2	4.1	4.0	3.8
実施例	14	620	635	628	625	4.2	4.0	3.8	3.5
実施例	15	620	636	630	628	4.3	3.9	4.0	3.7
実施例	16	621	639	633	630	4.3	4.0	3.8	3.9
実施例	17	622	641	633	642	4.3	4.0	4.1	4.1
実施例	18	623	647	635	649	4.4	4.3	4.1	4.4
実施例	19	620	641	628	628	4.2	4.0	4.0	3.8
比較例	1	610	624	603	587	4.1	3.8	3.5	2.9
比較例	2	620	629	622	608	4.2	4.0	3.5	3.2
無添加		630	646	591	455	4.2	4.0	3.1	2.1

【0057】(比較参考例3)カルボジイミドとして ※
1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンポリカルボジイ
ミド(分子量=約2000)を用意し、参考例3と同様
に試験片を作成した。

【0058】(比較参考例4)カルボジイミドとしてイ 30
ソホロンポリカルボジイミド(分子量=約2000)を
用意し、参考例3と同様に試験片を作成した。

【0059】以上の参考例3及び比較参考例3、4につ
いての試験結果を表4に示す。

【表4】

		引張強度 (kg/cm ²)			
		0日	10日	30日	60日
実施例	2	219	230	195	186
実施例	8	212	233	199	192
実施例	13	208	227	194	188
比較例	3	248	160	92	59
比較例	4	223	207	169	143
無添加		227	181	155	68

【0060】(参考例4)参考例3及び比較参考例3、
4で作成した試験片を、所定時間(0、10、30及び
60日)、80℃、90%RHで湿熱処理を行い、引張
強度を測定した。結果を表5に示す。

【表5】

※

		引張強度 (kg / cm ²)			
		0日	10日	30日	60日
実施例	2	219	220	199	136
実施例	8	212	221	207	141
実施例	13	208	217	194	137
比較例	3	248	210	106	5
比較例	4	223	215	159	96
無添加		227	196	116	—

【0061】(参考例5)ナイロン66(ユニチカ
(株)製A100N)に実施例2、8及び13で得られ
たウレア変性カルボジイミドを、2軸押出機により28
0℃で熔融混合して、それぞれ2%添加したコンパウン
ドを作成した。更にそれを射出成形によりASTM11
号ダンベル(厚さ3mm)に成形した。次いで、成形し
た試験片を、所定時間(0、7、14及び28日)、7
0℃の温水中で処理を行い引張強度を測定した。尚、ウ
レア変性カルボジイミドを添加しない試験片も同様に作
製した。

【0062】(比較参考例5)カルボジイミドとして
1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンポリカルボジイ
ミド(分子量=約2000)を用意し、参考例5と同様
に試験片を作成した。

【0063】(比較参考例6)カルボジイミドとしてイ 50
ソホロンポリカルボジイミド(分子量=約2000)を
用意し、参考例5と同様に試験片を作成した。

17

18

【0064】以上の参考例5及び比較参考例5、6についての試験結果を表6に示す。

【表6】

		引張強度 (k g / c m ²)			
		0日	7日	14日	28日
実施例	2	471	364	338	331
実施例	8	475	371	342	339
実施例	13	481	369	341	340
比較例	3	473	321	305	296
比較例	4	476	340	321	315
無添加		489	219	227	215

【0065】表1乃至6から明らかなように、本発明のウレア変性カルボジイミドは熱可塑性樹脂との相溶性が良好であるために、添加による物性低下を引き起こすことなく、耐熱性及び耐加水分解性を向上することがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 山根 武

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清
紡績株式会社東京研究センター内

PAT-NO: JP408027092A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08027092 A
TITLE: UREA-MODIFIED CARBODIIMIDE
AND PRODUCTION THEREOF
PUBN-DATE: January 30, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IMASHIRO, YASUO	
TAKAHASHI, IKUO	
HORIE, TADASHI	
YAMANE, TAKESHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSHINBO IND INC	N/A

APPL-NO: JP06186758
APPL-DATE: July 15, 1994

INT-CL (IPC): C07C275/14 , C07C273/18 ,
C07C275/18 , C08G018/02 ,
C08G018/78

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a urea-modified carbodiimide which is prepared by introducing urea bonds into the carbodiimide main chain, thus shows high

compatibility with thermoplastic resins and increases the heat resistance and hydrolysis resistance of thermoplastic resins.

CONSTITUTION: This carbodiimide is represented by formula I [R is a 1-12C alkyl, a 3-10C cycloalkyl; Z is a 1-12C alkylene, a 3-10C cycloalkylene, a 4-16C alkylene having a (non) cyclic structure, an aromatic substituted 8-16C alkylene; m is 1, 2; n is 1-50]. This carbodiimide is obtained by reaction of a compound of formula II with a primary or secondary aliphatic amine to effect the introduction of the urea bond into the compound II followed by carbodiimidation reaction of the product in the presence of a catalyst such as 3-methyl-1-phenyl-2- phosphorene-1-oxide.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO